

OIC 1951 --

25X1

CONFIDENTIAL

25X1

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

INFORMATION REPORT

25X1

COUNTRY USSR

SUBJECT Summary and evaluation of Soviet Article, "Production of Silicon Alloys, Part I", by P. V. Gel'd, and N. N. Buinov

DATE DISTR. 24, NOV 53

NO. OF PAGES 2

NO. OF ENCLS.

SUPP. TO
REPORT NO.

25X1

THIS DOCUMENT CONTAINS INFORMATION AFFECTING THE NATIONAL DEFENSE OF THE UNITED STATES. WITHIN THE MEANING OF TITLE 18, SECTIONS 793 AND 794, OF THE U.S. CODE, AS AMENDED. ITS TRANSMISSION OR REVELATION OF ITS CONTENTS TO OR RECEIPT BY AN UNAUTHORIZED PERSON IS PROHIBITED BY LAW. THE REPRODUCTION OF THIS REPORT IS PROHIBITED.

THIS IS UNEVALUATED INFORMATION

1. [] "Production of Silicon Alloys, Part I" by P. V. Gel'd and N. N. Buinov, Journal of Applied Chemistry, v. 23, No. 10, October 1950, pp. 1087-1094. The substance of this article relates to the study of the alloys of silicon during melting of the alloys, and to the attempt to draw conclusions regarding the amount and the nature of the lost material through study of the fine deposits in the electric furnace. The author arrives at the following conclusions:

- (a) On the basis of chemical, microscopic (optical) and electron microscopic examination of the gaseous products in furnace-melting alloys of silicon, it is shown that the losses of silicon characteristic of the furnace are connected with the formation of oxide of silicon (SiO).
- (b) Electron microscope studies of the "dust-like" deposits show that these deposits are made of spherical particles of a diameter from 50 to 10,000 Angstrom units. This circumstance is explained by the fact that during the process of cooling of the furnace gases, the oxide of silicon which is present in this case is condensed and then further oxidized with the formation of SiO_2 .
- (c) It is suggested that there exist two liquid oxides of silicon, one is liquid and the other solid, which is metastable, i.e., may undergo allotropic transformation. It is shown that brown, glasslike deposits which are found in the cold zones of the furnace are the products of the partial decomposition of oxide of silicon into silicon and SiO_2 .

25X1

CONFIDENTIAL

25X1

DISTRIBUTION	STATE	<input checked="" type="checkbox"/> ARMY	<input checked="" type="checkbox"/> NAVY	<input checked="" type="checkbox"/> AIR (OTIC)	<input checked="" type="checkbox"/> FBI	<input checked="" type="checkbox"/> C/ST	<input checked="" type="checkbox"/>
--------------	-------	--	--	--	---	--	-------------------------------------

This report is for the use within the USA of the Intelligence components of the Departments or Agencies indicated above. It is not to be transmitted overseas without the concurrence of the originating office through the Assistant Director of the Office of Collection and Dissemination, CIA.

25X1

25X1 [redacted]

CONFIDENTIAL

25X1 [redacted]

25X1 2. The paper does not contain valuable information: in American practice [redacted]
25X1 [redacted] the losses of "just-like" nature do not constitute a problem.

25X1 [redacted]
25X1 [redacted]

- end -

25X1

[redacted]

25X1 [redacted]

CONFIDENTIAL

25X1 [redacted]

25X1

Т. XXIII, № 10

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

1950

Journal of Applied Chemistry, Oct., 1950
 pp. 1087-1094

ВЫПЛАВКА КРЕМНИСТЫХ СПЛАВОВ*

R. K. Gel'd * N. N. Bui'nov
 П. В. Гельд и Н. Н. Буйнов

Кафедра теории металлургических процессов Уральского политехнического института
 и Институт физики металлов Уральского филиала Академии Наук СССР

Многочисленные лабораторные и производственные наблюдения за поведением кремнекислоты при высоких температурах указывают на заметную ее летучесть в догосстановительной среде. Это обстоятельство обычно объясняется промежуточным образованием окиси кремния, обладающей существенно большей упругостью пара, чем кремнекислота и кремний [1]. Именно возгонкой окиси кремния и последующим конденсацией ее паров в холодных зонах печей обуславливается сильное дымообразование, наблюдаемое при выплавке различных марок ферросплавов в электропечах, производстве ферросилиция в доменных печах, выплавке электростали кремнепосадочным процессом, производстве фосфора и фосфорной кислоты термическим и электротермическим методами и во многих других случаях, когда кремнекислота (или силикаты) нагрета до высокой температуры в присутствии подходящего восстановителя.

Особо ярко выражено это обстоятельство при производстве кремнистых сплавов, где посадочный процесс осуществляется ступенчато ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} \rightarrow \text{Si}$) [2], а также при осуществлении силикотермических взаимодействий ($\text{Si} \rightarrow \text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2$) [3].

Исследование продуктов возгонки различных печных устройств в свете сказанного имеет существенное значение, так как позволяет более глубоко понять механизм взаимодействий, разыгрывающихся в технологических агрегатах, выяснить причины потери ценных компонентов шихты и электроэнергии на их возгонку, а также изучить санитарно-технические условия работы обслуживающего персонала и в некоторых случаях причины профессиональных заболеваний.

В первой части настоящей работы дается описание и обсуждается происхождение продуктов возгонки, образующихся при производстве некоторых кремнистых сплавов (кристаллический кремний, ферросилиций, силикохром), а во второй — при осуществлении ряда металлотермических процессов (безуглеродистый феррохром, ферромolibден, ферротитан), плавке электрокорунда и производстве плавленного магнетита.

Важнейшими реакциями, разыгрывающимися при выплавке кремнистых сплавов, являются процессы восстановления кремнекислоты до кремния, осуществляющиеся с промежуточным образованием окиси кремния. Высокая летучесть последней обуславливает, с одной стороны, интенсивное взаимодействие ее паров с восстановителем (обычно углеродом), а с другой, — обуславливает заметные ее потери с горючими газами. Для наглядности отметим, что выплавка 45% ферросилиция сопровождается выгоранием ~4,5% введенного в печь кремния,** а производств 75% Fe, Si — даже 10% [4]. Потери таких количеств кремния существенно сказываются как на экономике производства, так и на условиях труда рабочих.

Выказанное выше предположение о роли окиси кремния в связи с потерями кремния не является общепризнанным. В ряде литературных источников [5-8] их

* Сообщение 1 из области работ по исследованию продуктов возгонки на ферроплавных печах.

** В форме кремнекислоты и силикатов.

объясняют улетучиванием паров кремния или кремниевой кислоты, а иногда и протеканием химическим уносом частиц шихтовых материалов. В некоторых случаях показывается, что половина потерь кремния связана с образованием SiO_2 , а вторая половина обусловлена возгонкой паров Si .

Следует, однако, заметить, что перечисленные выше гипотезы не имеют достаточного экспериментального обоснования; это делает их малоубедительными. Между тем лабораторные исследования однозначно показывают, что возгонка кремния в основном определяется образованием окиси кремния, обладающей упругостью пара, намного большей, чем кремний и кремниевая кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Существенные подтверждения справедливости гипотезы о решающей роли окиси кремния дают данные, полученные при изучении продуктов возгонки ряда ферросплавных печей.

Трудность выяснения природы первичных продуктов возгонки состоит в том, что на γ зне колонника они окисляются кислородом воздуха до кремниевой кислоты. Лишь относительно редко, при низкой посадке электродов, электрододержатели частично оказываются на не продолжительный период времени в восстановительной среде, когда возможно отложение на них неокислившихся продуктов возгонки. Изредка также наблюдается конденсация возгонов и непосредственно в шихтовых материалах вблизи поверхности колонника.

Характерным для всех подобных отложений является то, что сумма процентных содержаний компонентов образцов (при допущении, что весь кремний находится в форме SiO_2) всегда значительно превышает 100% и в ряде случаев достигает 125—130% (таблица).

Химический состав (в %) некоторых продуктов возгонки из печей, выплавляющих ферросплавы и кристаллический кремний

№№ проб	Наименование проб	SiO_2 *	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	SO_2	Потери при прокаливании	Σ
1	Колонниковая пыль . . .	98.52	1.91	0.74	1.95	—	0.90	0.25	104.2
2	Падет на мантеле . . .	94.44	2.61	1.19	2.55	—	0.58	1.92	103.2
3	Падет на щек электро- додержателя	98.83	2.03	0.63	2.13	—	0.83	0.72	105.2
4	Пастиль на электроде (под электрододержа- телем)	125.10	—	1.70	0.28	0.18	—	1.50	128.0
5	Падет на щек электро- додержателя	125.91	0.91	0.19	0.49	0.32	—	1.16	128.9
6	Образец с поверхности колонника	127.90	0.83	1.17	—	—	—	—	129.9

* Существенное различие в составе проб №№ 1—3 и 4—6 связано с тем, что первые отбирались из мест, в которых господствовала более окислительная атмосфера, чем в зоне отложения последних. Очевидно поэтому, что пробы №№ 4—6 по своему составу ближе к первичным продуктам возгонки, чем образцы №№ 1—3; это делает целесообразным их более полное описание.

Образцы № 1—3 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров SiO_2 , а образцы № 4—6 — в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

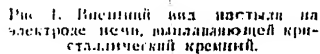
Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .

Важнейшим результатом исследования является то, что в образцах № 1—3 кремний находится в виде окиси кремния, а в образцах № 4—6 — в виде кремния.

Известно, что кремний в виде паров Si возгонка происходит в основном в виде паров Si .

Образцы № 4—6 отобраны в зоне, где возгонка кремния происходит в основном в виде паров Si .



ные образовались в результате конденсации пара SiO до жидкости, богатой SiO . Понижение температуры, особенно в условиях жидкой фазы, способствует распаду SiO на SiO_2 и Si и коагуляции последнего.

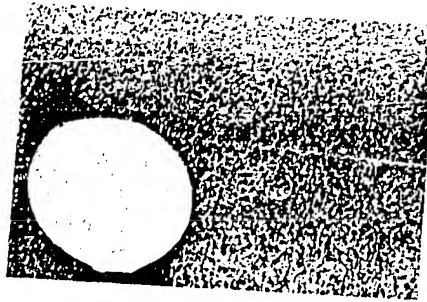


Рис. 2. Микрофотография полировки образца с поверхности колошника (увел. 600). Видна крупная частица кремния.

В размягченном шаровом образце возникли глобулы кремния различной дисперсности. То обстоятельство, что все они имеют округлую форму, указывает на значительную вероятность их образования при температуре выше температуры плавления кремния (1414°C). Отсюда следует, что ниже этой температуры твердая окись кремния метастабильна. Более того, следует считать, что твердая SiO , по-видимому, метастабильна и при более высоких температурах, так как отмеченный выше распад имел место выше температуры плавления SiO . Правда, последнее не совсем точно, так как исследованный образец не состоял из чистой SiO , а содержал, с одной стороны, небольшое количество плавней ($\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2.0\%$), а с другой, — кремнекислоту (15.5%) — продукт окисления SiO . Конденсированный

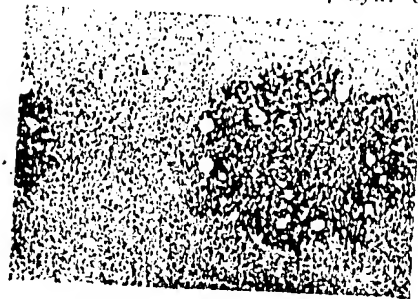


Рис. 3. Микрофотография полировки образца с поверхности колошника (увел. 300). Начальная стадия коагуляции.

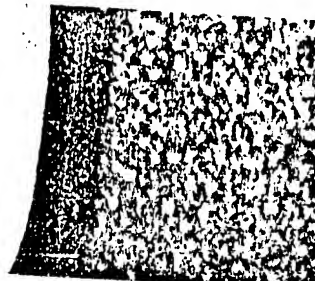


Рис. 4. Микрофотография полировки образца с поверхности колошника (увел. 2300). Белое поле — крупная частица кремния (рис. 2).

окись кремния является стабильной лишь при очень высокой температуре. Попытки добиться заметной гетерогенизации синтетической окиси кремния в твердом состоянии, путем ее отжига при температурах до 1200°C , окончились неудачей. Это еще раз подчеркивает кинетическую сложность распада SiO и его реализуемость лишь при температурах, близких к температуре плавления кремния.

Упомянутые выше факты, а также результаты исследований, проведенных в области конденсации паров SiO и SiO_2 , позволяют сделать вывод, что в условиях жидкой фазы, богатой SiO , конденсация паров SiO до жидкости, богатой SiO , происходит в результате конденсации паров SiO до жидкости, богатой SiO .

ника печи, т. е. за счет охлаждения и их зависимость от температуры. В результате этого в размягченном шаровом образце возникли глобулы кремния различной дисперсности. То обстоятельство, что все они имеют округлую форму, указывает на значительную вероятность их образования при температуре выше температуры плавления кремния (1414°C). Отсюда следует, что ниже этой температуры твердая окись кремния метастабильна. Более того, следует считать, что твердая SiO , по-видимому, метастабильна и при более высоких температурах, так как отмеченный выше распад имел место выше температуры плавления SiO . Правда, последнее не совсем точно, так как исследованный образец не состоял из чистой SiO , а содержал, с одной стороны, небольшое количество плавней ($\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2.0\%$), а с другой, — кремнекислоту (15.5%) — продукт окисления SiO . Конденсированный

Как было отмечено в предыдущем разделе, в образце, содержащем 75% ферросилиция, наблюдалось образование хлопьев, состоящих из множества мелких частиц, которые при охлаждении образуются в результате конденсации паров SiO до жидкости, богатой SiO .

Электронная микроскопия показала, что хлопья состоят из множества мелких частиц, которые при охлаждении образуются в результате конденсации паров SiO до жидкости, богатой SiO .

Как видно из микрофотографий, хлопья состоят из множества мелких частиц, которые при охлаждении образуются в результате конденсации паров SiO до жидкости, богатой SiO .

В дополнение к вышеизложенному следует отметить, что в образце, содержащем 75% ферросилиция, наблюдалось образование хлопьев, состоящих из множества мелких частиц, которые при охлаждении образуются в результате конденсации паров SiO до жидкости, богатой SiO .

жидкости, их жидкой и послед- ние этого шаровом. глобули ой дисперс- ностью, округлю- т на зна- ность их темпе- ратуры (1414°С). что ниже твердая метаста- о, следует SiO₂ по- бильна и темпе- ратурный дел. место плавления ный об- роны, не- другой, — рованная

полнородки коллоидная — крупная 2).

темпера- той окиси ературах кинети- и темпе- и можн- с коллош-

ника печи, так и из ее летки (при выпуске металла). Они образуются за счет охлаждения горючих газов, конденсации летучих компо- нентов и их догорания на колошнике. В силу этого обстоятельства, вне зависимости от первичного состава возгораемых компонентов, пылинки состоят из почти чистой кремнекислоты. Это подтвер- ждается многочисленными анализами, согласно которым состав дымо- вых налетов колеблется в пределах: SiO₂ — 70—90%, R₂O₃ — 5—10%, CaO — 1—6%, MgO — 1—5%, потеря при прокаливании 0.5—15%. Поэтому химический анализ пыли вряд ли может быть полезен для обсуждения роли окиси кремния в выносе кремния. Напротив, исследование формы и размеров пылинок может оказаться более про- дуктивным.

Как было показано ранее^[8], пыль, образующаяся при выплавке 75% ферросилиция, состоит из сферических частиц диаметром от 50 Å до 1 μ; наибольшее распространение имеют частицы диаметром в несколько сот ангстрем. Сопоставление формы пылинок с отмеченным выше фактом капельной конденсации окиси кремния вблизи поверх- ности колошника позволяет сделать предположение о том, что пы- линки возникают за счет окисления тумана SiO₂, образующегося при охлаждении горючих газов у поверхности колошника. Подобный генезис подтверждается также и тем обстоятельством, что возгонка синтетической окиси кремния в окислительной атмосфере приводит к формированию дыма, твердые частицы в котором имеют столь же сферическую форму, как и в промышленных образцах^[8].

Электронно-микроскопическое исследование пыли, выносимой гор- ючими газами из печей, выплавляющих кристаллический кремний, 45%-й ферросилиций и разные марки ферросиликохрома, приводит к аналогичным выводам о происхождении дыма. Это, в частности, можно заключить на основании рис. 5, где приведены темновые фото- графии дымовых налетов при увеличении в 21 000 раз. Из них видно, что господствующее число пылинок имеет сферическую форму. При- чины полидисперсности частиц обсуждались ранее^[8,9] и, повидимому, связаны с разновременностью их зарождения, неоднородностью кон- центрации конденсирующегося вещества в отдельных местах печи и различными условиями охлаждения горючих газов.

Как видно из рис. 5, пылинки, образующиеся при выплавке ферро- силикохрома, отмечаются несколько более высокой дисперсностью, чем для двух других образцов. Это, повидимому, связано, с одной стороны, с лучшими условиями улавливания кремния свежовосстанов- ленным хромом и развитием взаимодействия SiO с окисью хрома, а с другой, — с большим объемом горючих газов, выделяющихся в относительно холодных частях печи при восстановлении хромитов угле- родом, существенно понижающих концентрацию в них окиси кремния.

Приведенные данные о дисперсности пылинок находятся в согласии с результатами исследования аэрозолей, образующихся при изготов- лении и обработке плавленого кварца. В последнем случае более 80% всех частиц имеют диаметр менее 1 μ^[10].

В дополнение к ранее выполненным исследованиям продуктов воз- гонки синтетической окиси кремния нами были изучены дымовые налеты, получающиеся при нагревании SiO₂ в восстановительных усло- виях (графит) и испарении кремния в окислительных (воздух). Оказа- лось, что строение пылинок и в этом случае сферическое. Это об- стоятельство можно рассматривать как дополнительное подтверждение применимости принципа последовательных превращений Байкова^[11] к окислитель-восстановительным взаимодействиям, развивающимся в присутствии кремния, по схеме^[12] $Si \rightleftharpoons SiO \rightleftharpoons SiO_2$.

То обстоятельство, что взаимодействие SiO_2 с графитом приводит к образованию окиси кремния, не удивительно и достаточно экспериментально изучено [1, 2]. Более интересно, что к тому же ведет и окисление кремния. Повидимому, в связи с этим обстоятельством находится хорошо известное технологами явление дымления кремнистых сплавов (кристаллический кремний, ферросилий, ферросиликохром и пр.) при их выпуске из печи, несмотря на относительно низкую температуру металла (1500—1600°С). Тем же причинами следует, вероятно, объяснять и природу обильного дымообразования при продувке кремнистого чугуна легированными стали кремнием на жолобе и т. д.

В этом отношении кремний весьма походит на своего аналога — германия, окисление которого сопровождается возгонкой хорошо летучего низшего его оксида (GeO), образующего белый дым [14].

Так как при выплавке ферросилиция в шихте содержится железо, а при выплавке ферросиликохрома еще и хром, интересно было выяс-



Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии (увел. 21 000) дымовых налетов, получающихся при выплавке:
Наверху — 4% Fe, Si; слева — кристаллического кремния; справа — 4% Fe, Si, Cr.

нить структурные особенности возгонов, получающихся при испарении этих металлов в окислительной среде.

На рис. 6 представлены электронно-микроскопические фотографии дымовых налетов железа и хрома, полученных с помощью дуги. Железо дает высокодисперсную систему, отдельные частицы которой все же имеют округлый характер. Напротив, для хрома, при той же высокой дисперсности, свойственно образование довольно хорошо оформленных шестигранных пластинок, которые, согласно электронографическим исследованиям, состоят из окиси хрома.

Не касаясь деталей строения этих возгонов, отметим, что в структурном отношении они существенно отличаются от сферических частиц, образующихся при испарении соединений кремния. Это, в совокупности с химическим анализом образцов пыли, показывает, что описанные ранее электронно-микроскопические фотографии (рис. 5) относятся действительно к процессам окисления окиси кремния.

Один кремний образует, ждаться, частицы, существующие в шихте и это при сравните т. е. так. Излучения по-ной пер-жучо-горюч-с восста-приводи-непроре-



Рис. 6. Эле

По м-конденса-сторона, рода: Р-следующи-

$\approx \text{SiO}_{(n)}$ констант.

Уиру- $1.1 \cdot 10^{-3}$

Полат-имеем: Δ

Это у-колошн-окиси к-

влияющие-окислени-

Справ-экспери-

вещества-ной темп-

кремний
аналога —
второго со-
блюда хорошо
(GeO_2).
[14].
ферроси-
железо,
никкохрома
было шаяс

Изложенные выше данные позволяют автору полагать, что причина потерь кремния при выплавке его сплавов связана с недостаточной переработкой в шахте печи окиси кремния, являющейся промежуточным продуктом восстановления. Кратковременность пребывания горючих газов в печи, недостаточно развитая поверхность контакта с восстановителем и частичное блокирование последнего карбондундом приводит к тому, что в газовой фазе сохраняется заметное количество непрореагировавшей окиси кремния.



QJHJX HJZCZHB.

10. 10.10.10

при испаре-
фотографии
ищью дуги.
ны которой
при той же
но хорошо
электронно-
что в струк-
сферических
то, в сопо-
визнает, что
ли (рис. 5)
емия.

По мере подъема газов в колошникову и их охлаждения происходит конденсация SiO и образование капелек тумана, окисляющихся, с одной стороны, кислородом воздуха, CO₂ и H₂O, а с другой, — окисью углерода. Реализуемость последнего взаимодействия вытекает из нижеприведенных соображений. Как известно [1], для реакции: $\text{SiO}_{2(\text{г.н.})} + \text{C}_{(\text{г.н.})} \rightleftharpoons \text{SiO}_{(\text{г.н.})} + \text{CO}_{(\text{г.н.})}$, при 1600°K (температура колошниковых газов) константа равновесия $K_p \approx P_{\text{SiO}} \cdot P_{\text{CO}} \approx 1.45 \cdot 10^{-8}$.

Упругость же пара окиси кремния при этой температуре $P_{\text{SiO}_2}^0$ равна $1,1 \cdot 10^{-3}$ атм.

Полагая с первым приближением, что для горючих газов $P_{co} \approx 1.0 \text{ атм.}$, имеем: $\Delta F = RT (\ln 1.0 \cdot 1.1 \cdot 10^{-3} - \ln 1.45 \cdot 10^{-5}) > 0$.

Это указывает на то, что при температурах, господствующих на колонизике, окись углерода является окислителем конденсированной окиси кремния. Таким образом, изучаемые дымовые налеты, представляющие собой почти чистую кремниевую кислоту, являются продуктами окисления SiO не только O_2 , CO_2 и H_2O , но и CO .

Справедливости последнего заключения была нами подтверждена экспериментально. С этой целью навеска твердой окиси кремния, подвешенная в пробирке к пружинным весам, нагревалась до определенной температуры в атмосфере окиси углерода. Как видно из рис. 7,

построенного в координатах увеличение веса 1 г окиси кремния — время в часах, с ростом температуры скорость обсуждаемого взаимодействия заметно возрастает. Однако даже за 8 часов при 1200°C процесс окисления окиси кремния полностью не заканчивается и к концу опыта резко замедляется благодаря отложению плотного покрова углерода и кремнекислоты.

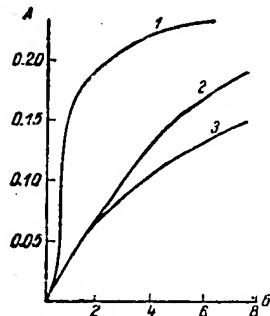


Рис. 7. Влияние температуры и времени на скорость окисления твердой окиси кремния окисью углерода.

A — увеличение веса 1 г окиси кремния; B — время (в часах); 1 — 1200°C; 2 — 1250°C; 3 — 1300°C.

3. Высказаны соображения о возможности существования жидкой окиси кремния и метастабильности твердой. Показано, что коричневатые стекловидные отложения, образующиеся в холодных зонах печных устройств, являются продуктами частичного распада окиси кремния на кремний и кремнекислоту.

Выводы

1. На основании химических, кристалло-оптических и электронно-микроскопических исследований продуктов возгонки из печей, выплавляющих кремнистые сплавы, показано, что потери кремния, свойственные этим процессам, связаны с промежуточным образованием окиси кремния.

2. Электронно-микроскопические исследования дымных налетов показали, что они состоят из сферических частиц диаметром от 50 до 10000 Å. Это обстоятельство пояснено тем, что в процессе охлаждения горючих газов содержащаяся в них окись кремния, конденсируясь, образует туман, окисление капелек которого ведет к их превращению в кремнекислоту.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] П. В. Гельд и М. Н. Кочнев, ЖНХ, 24, 1219 (1948). — [2] П. В. Гельд, Сталь, 8, 706 (1947). — [3] П. В. Гельд, ДАН СССР, 67, 495 (1948). — [4] С. П. Хитрик, Сталь, 7, 603 (1947). — [5] А. Л. Крамаров, Электрометаллургия ферросплавов, ОНТИ (1936). — [6] К. П. Григорович (редактор), Электрометаллургия ферросплавов, ОНТИ (1937). — [7] А. П. Новиков, ЖНХ, 20, 431 (1947). — [8] П. В. Гельд, О. А. Есин, Н. Н. Буйнов и Р. М. Лерман, ДАН СССР, 67, 1073 (1949). — [9] А. Б. Шехтер, С. З. Ротинский и С. Сахарова, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 491 (1946). — [10] С. Л. Данишевский, Агрохимия из промышленности, Изд. Инст. химич. труда, Л., 157 (1939). — [11] А. А. Байков, Металлургия, 5, 5 (1926). — [12] Я. С. Щедровицкий, Сталь, 6, 555 (1948). — [13] П. В. Гельд, А. Г. Кологреева и Н. П. Серебренников, ЖНХ, 24, 1260 (1948). — [14] А. К. Русанов, Спектральный анализ руд и минералов, Гостгеологиздат, 140 (1948).

Поступило в Редакцию
2 октября 1949 г.

* Полное окисление должно сопровождаться приростом веса 1 г окиси кремния

Г. ДАН, 32

Наука

Экспериментальное исследование действия водорода на два атома препарата.

Интересно, что с. распределение, чем эти мами серы.

С этой целью исследования р. n-Кендиль

RO-C-SCH₃
||
S

(CH₃—, C₂H₅— пред. с. влият. взаимодейств. зола) CICH₃ тогенных

Для из- синтеза алифатическ. ных киев ностром